

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—29612

⑬ Int. Cl.³
D 01 F 8/08
8/02

識別記号

庁内整理番号
6768—4L
6768—4L

⑭ 公開 昭和57年(1982)2月17日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 鞘芯型アクリル系合成繊維及びその製造法

⑯ 発明者 本田豊

富士市鮫島2番地の1旭化成工業株式会社内

⑰ 特 願 昭55—104386

⑱ 出 願 昭55(1980)7月31日

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社

⑳ 発 明 者 川田泰雄

富士市鮫島2番地の1旭化成工業株式会社内

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

鞘芯型アクリル系合成繊維及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1. アクリロニトリル系重合体を主要成分とする鞘芯型アクリル系合成繊維において、鞘はアクリロニトリルを少なくとも70重量%含有するアクリロニトリル系重合体を鞘成分、芯はアクリロニトリル系重合体(A)70～97重量%と該重合体(A)と非相溶性で、かつ非水溶性の異種重合体(B)30～3重量%からなる芯成分であり、該重合体(A)相中に該異種重合体(B)がミクロ相分離して、該芯の繊維軸方向に実質的に連続した島状をなしていることを特徴とする鞘芯型アクリル系合成繊維

2. 異種重合体(B)が、シアノエチルセルロース、セルロース・ジアセテート、セルロース・トリアセテート、メチル・セルロース、エチル・セルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ニトロ・セルロース

なる群から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の鞘芯型アクリル系合成繊維

3. 芯成分が30～70重量%、鞘成分が70～30重量%である特許請求の範囲第1項記載の鞘芯型アクリル系合成繊維
4. 少なくとも70重量%のアクリロニトリルを含有するアクリロニトリル系重合体と、その溶剤とを混合して鞘成分原液とし、少なくとも70重量%のアクリロニトリルを含有するアクリロニトリル系重合体(A)70～97重量部と、紡糸溶剤に可溶で該重合体(A)と非相溶性で、かつ非水溶性の異種重合体(B)30～3重量部及びその溶剤とを混合して該異種重合体(B)がミクロ相分離した芯成分原液とし、鞘芯紡口を用いて紡糸し、成型した糸条を熱水中で延伸した後乾燥し、次いで二次延伸を施し、しかる後熱セットすることを特徴とする鞘芯型アクリル系合成繊維の製造法
3. 発明の詳細な説明

本発明は鞘芯型アクリル系合成繊維及びその製

造法に関するものである。

従来のアクリル系合成繊維は耐熱性、クリープ保持性に劣るため寸法安定性がなく、製品において種々の問題が発生している。例えば、反染時における伸び、厚手織物におけるシワ発生、アイロンによるヘタリ、テカリ、染色等が挙げられる。

このような、従来のアクリル系合成繊維にみられる欠点を改質する試みが数多く提案されている。

例えば、①種々の架橋剤を用いてアクリル系合成繊維内部に架橋反応を生成させ、3次元構造をとることによる改質②あるいはポリマー中で環化反応が起こる様なモノマーをアクリロニトリルと共重合することにより得られたポリマーを原液として紡口から吐出し細繊維を製造する。③高配向度のもを製造する。しかしながらいずれの手段を用いた場合にも、耐熱性あるいはクリープ保持性の効果は得られるけれども、アクリル系合成繊維の有する本来の特徴である発色性の良さ、ウール・ライクの風合い等を低下させる結果となつてい

- 3 -

ロニトリルを少なくとも70重量%含有するアクリロニトリル系重合体を鞘成分、芯はアクリロニトリル系重合体(A)70~97重量%と、該重合体(A)と非相溶性で、かつ非水溶性の異種重合体(B)30~3重量%からなる芯成分であり、該重合体(A)相中に該異種重合体(B)がミクロ相分離して、該芯の繊維軸方向に実質的に連続した島状をなしていることを特徴とする鞘芯型アクリル系合成繊維

②少なくとも70重量%のアクリロニトリルを含有するアクリロニトリル系重合体と、その溶剤とを混合して鞘成分原液とし、少なくとも70重量%のアクリロニトリルを含有するアクリロニトリル系重合体(A)70~97重量部と、紡糸溶剤に可溶で該重合体(A)と非相溶性で、かつ非水溶性の異種重合体(B)30~3重量部及びその溶剤とを混合して該異種重合体(B)がミクロ相分離した芯成分原液として、鞘芯紡口を用いて紡糸し、成型した糸条を熱水中で延伸した後に乾燥し、次いで二次延伸を施し、しかる後熱セットすることを特徴とする鞘芯型アクリル系合成繊維の製造法。

- 5 -

かゝる諸問題点を改良する目的で鞘芯構造を有し、芯部配向度が鞘部配向度よりも大きな、アクリル系耐熱性繊維が提案されている。すなわち、上記、繊維は鞘部の分子配向度が従来のアクリロニトリル系繊維と同程度のものであることにより発色性、ウール・ライクの風合いが保持される。一方、繊維内部の分子配向度が極めて高い芯部については、熱寸法安定性、クリープ保持性等の特徴を有するものであつて、これら鞘芯構造をとることにより、従来のアクリル系合成繊維のもつ特質と熱寸法安定性を兼ねそなえている。しかしながら、熱寸法安定性、クリープ保持性は必ずしも満足し得るものではなかつた。

本発明者らはかゝる現状に鑑み熱寸法安定性、クリープ保持性に優れたアクリル系合成繊維を得るべく、鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至つたものである。

すなわち、本発明の要旨は次のとおりである。

①アクリロニトリル系重合体を主要成分とする鞘芯型アクリル系合成繊維において、鞘はアクリ

- 4 -

以下、本発明の構成、実施態様及びその作用効果について詳しく説明する。

本発明の鞘芯型アクリル系合成繊維の芯成分は第1図及び第2図に示すようにアクリロニトリル系重合体(A)及び異種重合体(B)から成り、アクリロニトリル系重合体(A)相中に異種重合体(B)がミクロ相分離して、芯の繊維軸方向に実質的に連続して島状に分布した構造である。芯成分がこの様な構造をとることによつて熱寸法安定性及びクリープ保持性に優れた繊維を得ることが出来る。

如何なる理由により、芯成分の構造を上記の如く構成することによつて、熱寸法安定性及びクリープ保持性に優れた特性を発現するのか定かではないが、ミクロ相分離して島状に分布する異種重合体(B)が、アクリロニトリル系重合体の補強材の働きをしているものと考えられる。

芯成分において、アクリロニトリル系重合体(A)相中にミクロ相分離して島状に分布する異種重合体(B)は、芯の繊維軸方向に実質的に連続していることが熱寸法安定性及びクリープ保持性に優れた

- 6 -

繊維を得るために必要である。マイクロ相分離して島状に分布する異種重合体(B)が繊維軸方向に実質的に連続しているとは、島状に存在する異種重合体(B)が、繊維軸方向に沿つて、切断している箇所はあつても、相当な長さをもつてアクリロニトリル系重合体(A)相中に存在していることを意味するのである。

芯成分中のマイクロ相分離している異種重合体(B)は、芯成分重合体に対して3~30重量%含まれていることが好ましい。異種重合体(B)の含有量が3重量%未満では、該重合体(B)が少なすぎ、本発明の所望する熱寸法安定性及びクリープ保持性に優れたアクリル系合成繊維が得られず、一方該重合体(B)が30重量%より多く含有されると、アクリロニトリル系重合体(A)とマイクロ相分離した異種重合体(B)とが、剝離を起しやすくなり、繊維物性が損なわれるうえ、繊維製造の際延伸性が悪くなる。

本発明でいう異種重合体(B)は、アクリロニトリル系重合体(A)に非相溶性で、しかも非水溶性であり、該重合体(A)と混合した場合に、マイクロ相分離

- 7 -

アクリロニトリル系重合体は、アクリロニトリルを70重量%以上と、30重量%までのアクリロニトリルと共重合可能なエチレン系不飽和化合物との重合体である。より好ましくはアクリロニトリルの含有量は85~98重量%である。30重量%までのアクリロニトリルと共重合可能なエチレン系不飽和化合物としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、マレイミド、アリルアルコール、メタリルアルコール、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート、2-クロロ-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、メタリルアミン、 β -アミノエチルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 α -メチルアクリロニトリル、 α -シアノアクリロニトリル、酢酸ビニル、塩酸ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、メタリルスルホン酸ソーダ、アリルスルホン酸ソーダを挙げることができる。

本発明において鞘成分を形成するアクリロニ

- 9 -

を起こす重合体でなければならない。この様な重合体としては、シアノエチルセルロース、セルロース・ジアセテート、セルロース・トリアセテート、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース誘導体である。これらのセルロース誘導体は、置換度は1~3の任意のものを使うことが出来る。

本発明において島相の成分は、上記異種重合体(B)が、アクリロニトリル系重合体(A)相中でマイクロ相分離して、実質的に、芯の繊維軸方向に連続していることが不可欠の要件であり、前記の異種重合体(B)を混合しても該重合体が単純にアクリロニトリル系重合体(A)と見掛け上均一に混合されて、マイクロ相分離していない場合には、熱寸法安定性及びクリープ保持性に全く寄与しない。

芯成分中のアクリロニトリル系重合体(A)は、鞘成分のアクリロニトリル系重合体と同一重合体であつても、また異なつたアクリロニトリル系重合体であつてもよい。

- 8 -

リル系重合体は、上記した重合体の中から適宜選定して用いることができる。

鞘成分アクリロニトリル系重合体は、アクリル系合成繊維特有の良好な染料着色性及び美麗な発色性を発揮する上で重要である。

芯成分は、異種重合体(B)を含有しているために、着色した場合、十分な染色性、美麗な発色性に欠けるため、これを補う必要がある。鞘成分はこの為に特に必要な成分であり、スルホン酸基やアルキル置換第3級アミンのような酸性あるいは塩基性の染料親和性基を有する不飽和化合物を含有するアクリロニトリル系重合体が好ましい。

鞘成分と芯成分の接合割合は、鞘成分が30~70重量%、芯成分が70~30重量%であることが好ましい。鞘成分が30重量%未満では十分な染色性が得られなかつたり、鞘・芯両成分の剝離が生じ易くなる。また、鞘成分が70重量%を越えると芯成分の接合割合が少なくなり、熱寸法安定性、クリープ保持性等の良好な物性を発現し難くなる。

次に、本発明の鞘芯型アクリル系合成繊維の製

- 10 -

造法について述べる。

本発明の鞘芯型アクリル系合成繊維は、アクリロニトリル系重合体単独をその溶剤に溶解した紡糸原液を鞘成分として、アクリロニトリル系重合体(A)及び異種重合体(B)を、その溶剤に溶解した紡糸原液を芯成分として、従来より知られている鞘芯型紡糸口金より同時に凝固浴中に押出し、凝固糸条体を水洗、一次延伸、乾燥、二次延伸、熱セット等の処理を施して、製造される。

上記重合体の溶剤は、従来より知られている、硝酸、硫酸の如き無機酸類、あるいはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、エチレンカーボネートの如き有機化合物等であり、これらは1種又は2種以上の混合物が用いられる。

凝固浴は、溶剤の稀薄水溶液あるいは不活性液体が用いられる。

一次延伸は加熱蒸気、沸騰水中のいずれでもよい。一次延伸を終了した繊維は、次に乾燥処理を加えることが必要である。乾燥処理により繊維を乾

密化した繊維は、次に二次延伸処理を施す。これによつて該繊維ははじめて良好な熱寸法安定性を発現するに至る。二次延伸における処理の方法は、加熱蒸気、沸騰水、赤外線など種々の手段を用いればよい。二次延伸倍率は通常の倍率でよく、例えば1.01倍以上、好ましくは1.1～1.4倍である。次に100℃以上、好ましくは110℃～130℃の常法による熱セットを施す。この熱セット方法には2種類あり、一方は繊維を無緊張状態で行なうのに対して、他方は緊張状態で行なうものである。いずれの方法においても目的とする良好なアクリル系合成繊維を製造することが出来る。

本発明の製造法で得られた鞘芯型アクリル系合成繊維は、良好な熱寸法安定性及びクリープ保持性を有するほかに、染色後の発色性も良く、ウール・ライクの風合いを有ししかも、アクリル系合成繊維本来の特徴をそのまま保持しているという特性がある。その具体例を以下の実施例によつて示す。

なお、実施例において、熱寸法安定性は100℃

-11-

熱水中での繊維の変形率で表わす。

$$\text{変形率}(\%) = \frac{S_2 - S_1}{S_1} \times 100$$

S_1 : 初期の繊維長

S_2 : 100℃熱水中0.1g/d荷重下で
10分間放置した後の繊維長

変形率6%より大きいものであれば熱寸法安定性は良くない。

次にクリープ保持性については95℃熱水中での初期弾性率(ヤング率)で表わす。装置はテンシロンを用い、初期弾性率3g/dより小さければクリープ保持性は良くない。3g/d以上であれば本発明の所望する効果が得られたものである。

染色性の評価を染着率で行なう場合、本発明の繊維の様な鞘芯型では芯部への染料の固定は少なくほとんど鞘部に固定される。したがつて染着率と見かけの色の濃さは1:1に対応せず、実際の外観色濃度に合った評価法が必要となり、発色性としては、実施例1～4において得られた共重合体を硝酸溶剤を用いて得られた約3デニールの繊

-13-

-12-

維に25cm当り12山の機械撓縮を与え、110℃のステーム中で加熱処理する。かくして得られた繊維はセブロン・グリーンB(E-I, デュボン社製染料の登録商標)の15%owfを吸尽させた繊維の色濃度を150とし、0%owfの繊維を0としてこの間を1%owfづつ染料吸尽量の違った繊維を製造し、基準試料とする。以下、実施例で評価する発色性は、これら基準試料と色濃度比較を行ないランク付けした。所望する染色性ランクは70以上である。70より小さい場合にはアクリル系合成繊維の特徴である染色性の良さは得られない。

風合いについての評価は官能検査とし、繊維を解縮した状態あるいは編地の状態で、ウールライクの柔らかいタッチのものを5級に、粗な固いタッチのものを1級とし、その間を2, 3, 4級に分けた。所望する風合いは4级以上であつて、4級より小さい場合にはウール・ライクの風合いは得られない。

実施例1

鞘芯型アクリル系合成繊維を得るのに、次の重

-14-

合体を用いた。

重合体(A) (組成と重量比)

アクリロニトリル (AN) : 94

メチルアクリレート (MA) : 5

メタリルスルホン酸ソーダ (MS) : 1

異種重合体(B)

シアノエチルセルロース (CYEC)

(重合度 330, 置換度 2.0)

芯部紡糸原液は、上記、重合体(A)及び異種重合体(B)の重合体重量比(A)/(B)が100/0, 97/3, 80/20, 70/30, 50/50 になるように混合し、0℃の67重量%硝酸水溶液に溶解した。

一方、鞘部紡糸原液は重合体(A)のみを67重量%硝酸水溶液に溶解した。

次に、鞘芯紡口を用いた通常の湿式紡糸法により、孔径0.08mmφ、孔数300の鞘芯紡口金に、紡糸原液の鞘芯比率が50/50になるように供給し、-2℃、33重量%硝酸水溶液中に吐出凝固させ、水洗後、沸騰水中で9倍に延伸し、130℃の熱風

-15-

重合体(A) : AN/MA/MS = 94/5/1

異種重合体(B) : CYEC

鞘部原液としては重合体(A)のみを0℃の67重量%硝酸水溶液に溶解し紡糸原液とした。一方、芯部原液としては、重合体(A)及び(B)の重合体重量比(A)/(B)が80/20となる様に混合し、0℃の67%硝酸水溶液に溶解した。

次いで、上記、紡糸原液を孔径0.08mmφ孔数300の鞘芯紡口金に鞘芯比率(鞘/芯)が0/100, 30/70, 50/50, 70/30, 100/0となる様に供給し、-2℃33重量%硝酸水溶液中に吐出凝固させ、水洗後沸騰水中で9倍に延伸し、130℃の熱風乾燥機で10%の弛緩を与えながら乾燥した。次に100℃のスチーム中で1.3倍に延伸し、しかる後に機械捲縮を与え、120℃のスチーム中で弛緩加熱処理し、約3デニールの鞘芯型アクリロニトリル系合成繊維を得た。

その結果は第2表に示すとおりである。

以下余白

-17-

乾燥機で10%の弛緩を与えながら乾燥した。次に100℃のスチーム中で1.3倍に延伸し、しかる後、機械捲縮を与え、120℃のスチーム中で弛緩加熱処理し、約3デニールの鞘芯型アクリル系合成繊維を得た。その結果を第1表に示す。

第 1 表

	鞘部 重合体 (A)	芯部重合 体重量比 (A)/(B)	変形率 (%)	ヤング率 (g/d)	染着率 (%)	発色性 ランク	風 合
比較例1	(A)	100/0	30	0.5	80	150	5
本発明1	(A)	97/3	5	3.0	60	130	5
本発明2	(A)	80/20	3	4.5	55	110	5
本発明3	(A)	70/30	2	6.8	50	100	4
比較例2	(A)	50/50	20	1.5	40	80	4

実施例2

実施例1のアクリロニトリル系共重合体(A)と異種重合体(B)を用いて、芯部には重合体(A)及び(B)の混合物で重合体重量比(A)/(B)が80/20となる様にブレンドし、鞘部にはアクリロニトリル系共重合体(A)のみを用いて、鞘・芯原液を得た。

-16-

第 2 表

	吐出比 (%)		変形率 (%)	ヤング率 (g/d)	染着率 (%)	発色性 ランク	風 合
	鞘 部	芯 部					
比較例3	0	100	2.0	6.7	20	50	2
本発明4	30	70	2.6	5.5	35	73	4
本発明5	50	50	3.0	4.5	55	110	5
本発明6	70	30	5.2	4.0	64	135	5
比較例4	100	0	30	0.8	80	150	5

実施例3

実施例1の重合体(A), (B)を用いて、鞘部にはアクリロニトリル系重合体(A)のみ、芯部にはアクリロニトリル系重合体(A)と重合体(B)の重合体重量比(A)/(B)が80/20となる様に混合し、それぞれの重合体を0℃67重量%硝酸水溶液中に溶解し、紡糸原液とした。

次いで、これら紡糸原液を孔径0.08mmφ、孔数300の鞘芯紡口金に鞘芯比率(鞘/芯)が50/50となる様に供給し、-2℃、33重量%硝酸水溶液中に吐出、凝固させ、水洗後沸騰水中で9倍に延

-18-

伸し、130℃の熱風乾燥機で10%の弛緩を与えながら乾燥した。次に100℃のスチーム中で1.3倍に延伸し、しかる後120℃のスチーム中で繊維の収縮率が7%、4%、2%となる様に制御し、得られた繊維のそれぞれに機械撓縮を与えた。

その結果を第3表に示す。

第 3 表

	120℃セッ トにおける 制限収縮率	変形率 (%)	ヤング率 (g/d)	集縮率 (%)	染色性 (ランク)	風 合
本発明7	7.0	2.7	5.3	50	100	4
本発明8	4.0	1.3	7.2	45	95	4
本発明9	2.0	1.0	7.7	40	75	4

実施例4

セルロースジアセテート(以下CDAと略す)を芯部アクリロニトリル系重合体(A)に混合し、その比率を変更することによりアクリル系合成繊維を製造した。

使用した重合体は以下の通りである。

- 19 -

第 4 表

	鞘部 重合体 (A)	芯部重合体 重 量 比 (A)/(B)	変形率 (%)	ヤング率 (g/d)	集縮率 (%)	染色性 (ランク)	風 合
比較例5	(A)	100/0	3.3	0.4	80	150	5
本発明10	(A)	97/3	5.5	3.0	60	130	5
本発明11	(A)	80/20	4	4.2	55	110	5
本発明12	(A)	70/30	2	6.5	50	100	4
比較例6	(A)	50/50	2.1	1.4	43	82	4

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の鞘芯型アクリル系合成繊維の一実施態様を示す横断面図、第2図は繊維軸方向の断面図である。

- 1 …… 鞘 部 放 分
2 …… 芯成分の重合体(A)
3 …… 芯成分の異種重合体(B)

特許出願人 旭化成工業株式会社

- 21 -

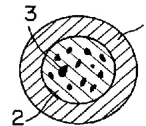
重合体(A) : アクリロニトリル/アクリルアミ
ド/アリルスルホン酸ソーダ
= 90/9/1

異種重合体(B) : CDA (重合度=300, 置換度=2)

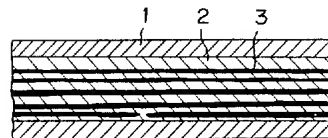
芯部原液を形成する重合体として重合体(A)及び(B)の重合体重量比(A)/(B)が100/0、97/3、80/20、70/30、50/50となる様に混合し55℃のジメチルスルホキシドに溶解した。一方、鞘部原液としては重合体(A)のみを55℃のジメチルスルホキシドに溶解し紡糸原液とした。次いで、上記、紡糸原液を孔径0.08mmφ、孔数300の鞘芯紡口金に鞘芯比率(鞘/芯)が50/50となる様に供給し30℃、50%ジメチルスルホキシド水溶液中に吐出凝固させ、水洗後沸騰水中で9倍に延伸し、130℃の熱風乾燥機で15%の弛緩を与えながら乾燥した。次に100℃沸騰水中で1.25倍に延伸し、しかる後に機械撓縮を与え、120℃のスチーム中で弛緩加熱処理し、約3デニールの鞘芯型アクリル系合成繊維を得た。その結果を第4表に示す。

- 20 -

第 1 図



第 2 図



PAT-NO: JP357029612A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57029612 A
TITLE: SHEATH-CORE TYPE
ACRYLIC SYNTHETIC
FIBER AND ITS
PRODUCTION
PUBN-DATE: February 17, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAWADA, YASUO	
HONDA, YUTAKA	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ASAHI CHEM IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP55104386

APPL-DATE: July 31, 1980

INT-CL (IPC): D01F008/08 , D01F008/02

US-CL-CURRENT: 264/172.15

ABSTRACT:

PURPOSE: A specific acrylonitrile polymer is used as the sheath component and a polymer mixture containing a different polymer that is phase-separated from an acrylonitrile polymer is used as the core component to produce the titled wool-like fiber with high thermal dimension stability and creep retention.

CONSTITUTION: (A) An acrylonitrile polymer containing at least 70wt% of acrylonitrile is mixed with a solvent to use as the core component dope and (B) (a) 70~ 97pts.wt. of an acrylonitrile polymer containing at least 70wt% of acrylonitrile and (b) 30~3pts. of a different polymer that is soluble in the solvent used in the spinning dope and incompatible to component a such as cyanoethylcellulose are mixed with a solvent to prepare the dope for the core component. Then, both of the dopes A and B is used to effect conjugate spinning with a sheath-core conjugate spinneret, drawn in hot water, dried, subjected to the secondary drawing and heat-set to produce the objective fiber in which the component a3 is microscopically dispersed in the core component 1 and b2 and forms islands continuing in the fiber-axis direction of the core.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio